

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-125191

(43)Date of publication of application : 21.05.1993

(51)Int.Cl.

C08G 77/18
C08J 5/00
C08L 83/04
// C08L 83:04

(21)Application number : 03-317285

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 06.11.1991

(72)Inventor : ANDO NORIYOSHI
IWAHARA TAKANAO
YONEZAWA KAZUYA

(54) SILICON-BASED HYBRID MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a lightweight silicon-based hybrid material having excellent heat resistance, flame resistance, environmental resistance, high toughness, moldability and processability by impregnating an alkoxy silane, etc., into an organic polymer and hydrolyzing and condensing the alkoxy silane.

CONSTITUTION: (A) An alkoxy silane, preferably an alkoxy silane of the formula (R is 1-50C monofunctional organic group; R' is monofunctional hydrocarbon group such as methyl, ethyl or n-propyl; (n) is 0-3) or its partial hydrolyzate condensate (containing preferably three or more alkoxy groups such as tetraethoxysilane), a condensation catalyst, water and optionally a solvent are impregnated into (B) an organic polymer, preferably polyether-based, acrylic ester-based or polyester-based polymer in a weight ratio of (SiO₂/B weight) of 0.1-100, preferably 0.2-80, especially preferably 0.5-50 and the component A is hydrolyzed and condensed to give a silicon-based hybrid material having excellent mechanical strength and moldability and processability.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-125191

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 G 77/18	NUB	8319-4J		
C 0 8 J 5/00	CFH	9267-4F		
C 0 8 L 83/04	LRV	8319-4J		
// C 0 8 L 83:04				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平3-317285	(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(22)出願日	平成3年(1991)11月6日	(72)発明者	安藤 紀芳 兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17 三 青荘
		(72)発明者	岩原 孝尚 兵庫県神戸市西区狩場台3丁目7番15- 206
		(72)発明者	米沢 和弥 兵庫県神戸市垂水区つつじが丘5-12-11
		(74)代理人	弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 ケイ素系ハイブリッド材料

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、耐熱性、耐燃焼性に優れ、軽量高靱性で高い機械的強度と良好な成形加工性を有するケイ素系ハイブリッド材料及びその製造方法を提供することにある。

【構成】 本発明は、アルコキシシラン類((A)成分)を有機系高分子((B)成分)に含浸させて加水分解・縮合反応を行わせて得られることを特徴とするケイ素系ハイブリッド材料である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】アルコキシシラン類（（A）成分）を有機系高分子（（B）成分）に含浸させて加水分解・縮合反応を行わせて得られることを特徴とするケイ素系ハイブリッド材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルコキシシラン類（（A）成分）を有機系高分子（（B）成分）に含浸させて加水分解・縮合反応を行わせて得られる、耐熱性、耐燃焼性、耐環境性に優れ、軽量高靱性で高い機械的強度と良好な成形加工性を有するケイ素系ハイブリッド材料及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来技術と問題点】現在、ケイ素系材料としてはそれぞれの特徴及び要求性能を鑑みて各種タイプの材料が使用されている。炭化ケイ素、窒化ケイ素、酸化ケイ素などの含ケイ素セラミックス類や各種シリケート類は機械的強度、化学的安定性、熱的安定性に優れた材料である。しかし、これらの無機系シリコン化合物は一般に硬くて脆く、成形加工性がきわめて悪いため、その用途が制限されている。

【0003】また、主鎖骨格にケイ素を含む、ポリシロキサン、ポリカルボシラン、ポリシラン、ポリシラザンなどのいわゆる有機ケイ素ポリマーは一般に無機系シリコン化合物に比較して成形加工性に優れたもののその機械的強度が格段に劣るためその使用範囲が限定されている。

【0004】

【問題を解決するための手段】本発明はかかる実情に鑑み鋭意研究の結果、これらの問題を解決して、耐熱性、耐燃焼性に優れ、軽量高靱性で高い機械的強度と良好な成形加工性を有するケイ素系ハイブリッド材料及びその製造方法を提供するものである。すなわち本発明は、アルコキシシラン類（（A）成分）を有機系高分子（（B）成分）に含浸させて加水分解・縮合反応を行わせて得られることを特徴とするケイ素系ハイブリッド材料及びその製造方法に関する。

【0005】本発明で（A）成分として用いられるアルコキシシラン類は本発明で得られるケイ素系ハイブリッド材料の耐熱性、耐燃焼性、耐環境性、高強度を付与するための成分であって特に制限はなく各種のものを使用することができるが、式（1）で表わされるアルコキシシランあるいはその部分加水分解縮合物を好ましく用いることができる。

【0006】

$$R_n Si(OR')_{4-n} \quad (1)$$

Rは炭素数1から50までの1価の有機基で同一であっても異なってもよく、また官能基を含んでいてもよい。R'はメチル、エチル、n-プロピルなどの1価の

炭化水素基。nは0, 1, 2, 3から選ばれる整数。

【0007】具体的に例示すれば、オルトメチルシリケート、オルトエチルシリケート、オルトn-プロピルシリケート、オルトi-プロピルシリケート、オルトn-ブチルシリケート、オルトイソアミルシリケート、オルトn-オクチルシリケート、オルトn-ノニルシリケートなどのテトラアルコキシシラン及びその部分加水分解縮合物、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリン-プロピルシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシランなどのトリアルコキシシラン及びその部分加水分解縮合物、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、γ-（メタクリロキシプロピル）トリメトキシシラン、β-（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N-β-アミノエチル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシランなどの官能基を有するトリアルコキシシラン及びその部分加水分解縮合物、ジメチルジメトキシシラン、フェニルメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシランなどのジアルコキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、γ-（メタクリロキシプロピル）メチルジメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルメチルジメトキシシランなどの官能基を有するジアルコキシシラン、トリメチルメトキシシラン、フェニルジメチルメトキシシラン、トリフェニルメトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、オクチルジメチルメトキシシランなどのモノアルコキシシラン、ビニルジメチルメトキシシラン、γ-（メタクリロキシプロピル）ジメチルメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、γ-アミノプロピルジメチルメトキシシラン、γ-メルカプトプロピルジメチルメトキシシランなどの官能基を有するモノアルコキシシランがあげられる。

【0008】これらのうちで、1分子中に少なくとも3個以上のアルコキシ基を有するテトラアルコキシシラン、トリアルコキシシラン及びそれらの部分加水分解縮合物が好適に用いられる。これらのアルコキシシラン及びそれらの部分加水分解縮合物は1種類だけ用いてもよくまた2種類以上を併用してもよい。（A）成分であるアルコキシシラン類の加水分解・縮合反応に用いられる触媒としては、塩酸、硫酸、燐酸、塩化白金酸などの無機酸類；水酸化ナトリウム、水酸化カルシウムなどの無機塩基類；テトラブチルチタネート、テトラプロピルチ

タネートなどのチタン酸エステル類；ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズマレエート、ジブチルスズジアセテート、オクチル酸スズ、ナフテン酸スズなどのスズカルボン酸塩類；ジブチルスズオキサイドとフタル酸エステルとの反応物；ジブチルスズジアセチルアセトナート；アルミニウムトリスアセチルアセトナート、アルミニウムトリスエチルアセチルアセテート、ジイソプロポキシアルミニウムエチルアセチルアセテートなどの有機アルミニウム化合物類；ジルコニウムテトラアセチルアセトナート、チタンテトラアセチルアセトナートなどのキレート化合物類；オクチル酸鉛；ブチルアミン、オクチルアミン、ジブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、オレイルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、キシリレンジアミン、トリエチレンジアミン、グアニジン、ジフェニルグアニジン、2, 4, 6-トリス（ジメチルアミノメチル）フェノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1, 8-ジアザビシクロ（5, 4, 0）ウンデセン-7（DBU）などのアミン系化合物あるいはそれらのカルボン酸などとの塩；過剰のポリアミンと多塩基酸とから得られる低分子量ポリアミド樹脂；過剰のポリアミンとエポキシ化合物との反応生成物；アミノ基を有するシランカップリング剤、たとえばγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-（β-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシランなどの化合物を例示することができる。さらには他の酸性触媒、塩基性触媒などの公知のシラノール縮合触媒等があげられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2

【0009】本発明で（B）成分として用いられる有機系高分子は、本発明で得られるケイ素系ハイブリッド材料に靱性、軽量性、成形加工性を付与する成分である。該有機系高分子の分子量については、特に制限はないが、アルコキシシラン類による膨潤、及び得られるケイ素系ハイブリッド材料の性能を考慮して、おおむね1000～500000程度のものが好ましく用いられる。

【0010】ここで用いられる有機系高分子の主鎖骨格は直鎖状、はしご状、枝別れ状、籠状などをとることができる。アルコキシシラン類との反応性及び得られるケイ素系ハイブリッド材料の性能を考慮して直鎖状、あるいははしご状のものが好ましく用いられる。本発明に用いられる有機系高分子としては、特に制限はなく、C、H、N、O、S、ハロゲン原子から構成される。また主鎖骨格についても特に制限はなく、各種主鎖骨格を持つものを使用することができる。

【0011】具体的に例示するならば、ポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシテトラメチレン、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重

体などのポリエーテル系重合体、アジピン酸等の2塩基酸とグリコールとの縮合又はラクトン類の開環重合で得られるポリエステル系重合体、エチレン-プロピレン系共重合体、ポリイソブチレン、イソブチレンとイソプレン等との共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、イソブレンとブタジエン、アクリロニトリル、スチレン等との共重合体、ポリブタジエン、ブタジエンとスチレン、アクリロニトリル等との共重合体、ポリイソブレン、ポリブタジエン、イソブレンあるいはブタジエンとアクリロニトリル、スチレン等との共重合体を水素添加して得られるポリオレフィン系重合体、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のモノマーをラジカル重合して得られるポリアクリル酸エステル、エチルアクリレート、ブチルアクリレート等のアクリル酸エステルと酢酸ビニル、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、スチレン等とのアクリル酸エステル系共重合体、前記有機重合体中でビニルモノマーを重合して得られるグラフト重合体、ポリサルファイド系重合体、ε-アミノカプロラクタムの開環重合によるナイロン6、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸の縮重合によるナイロン66、ヘキサメチレンジアミンとセバシン酸の縮重合によるナイロン610、ε-アミノウンデカン酸の縮重合によるナイロン11、ε-アミノラウロラクタムの開環重合によるナイロン12、上記のナイロンのうち2成分以上の成分を有する共重合ナイロン等のポリアミド系重合体、例えばビスフェノールAと塩化カルボニルより縮重合して製造されたポリカーボネート系重合体、ジアリルフタレート系重合体等が例示される。上記主鎖骨格をもつ重合体のうち、ポリエーテル系重合体、アクリル酸エステル系共重合体、ポリエステル系重合体、炭化水素系重合体、ポリカーボネート系重合体が好ましい。

【0012】本発明で用いられる有機系高分子は1種類でも、2種類以上の混合物でもよい。本発明で用いられるアルコキシシラン類と有機系高分子との比率は得られるケイ素系ハイブリッド材料の特性を制御する上で非常に重要な指標である。アルコキシシラン類はその種類によってケイ素含量が異なるので、使用するアルコキシシラン類に含まれるケイ素原子と同じモル数のSiO₂と有機系高分子との重量比を用いるのが簡便である。該重量比（SiO₂/有機系高分子の重量）は、0.1～100の範囲で好適に用いることができる。さらに好ましくは0.2～80、特に好ましくは0.5～50の範囲である。該重量比が0.1より小さいと得られるケイ素系ハイブリッド材料の強度が充分でなく、また100より大きいと得られるケイ素系ハイブリッド材料が脆くなってしまう。

【0013】本発明のケイ素系ハイブリッド材料が所望の特性を得るためには、（A）成分のアルコキシシラン類及びその縮合反応に一般的に必要な縮合触媒、水が、（B）成分の有機系高分子中に含浸し、均一な状態であ

10

20

30

40

50

ることが望ましい。反応系が不均一な状態で反応を行うと、ある成分の濃度が局部的に高くなり部分的なゲル化が起こり不均質な材料しか得られない場合が多い。

【0014】そこで、上記成分の含浸性及び均一性向上、さらには反応温度制御などのために必要に応じて溶剤を用いることができる。該溶剤として特に制限はないが、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-プロパノール、*n*-ブタノール、などのアルコール系溶剤；THF、1, 4-ジオキサン、1, 3-ジオキサン、1, 2-ジメトキシエタンなどのエーテル系溶剤；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶剤；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、*N*-メチルピロリドンなどの極性アプロチック溶剤；などを具体的に使用することができる。これらのうちで、メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、THF、1, 4-ジオキサン、アセトンより1種または2種以上選ばれる溶剤が好ましい。

【0015】本発明のケイ素系ハイブリッド材料を得るための後処理工程として、有機系高分子にアルコキシシラン類を含浸させて重合した反応混合物を室温から100℃程度の温度範囲で膜状、繊維状、板状、棒状その他複雑な形状に成形する工程、該反応混合物から揮発成分を除去する工程が含まれる。このうち揮発成分除去の工程では硬化収縮及び成形体の緻密化が起こるので、該工程は得られるケイ素系ハイブリッド材料の性能に大きな影響を与える。一般には成形体内部に残る歪を最小限にするために徐々に揮発成分を除去するのが好ましい。その際、温度・圧力を変化させることを利用してもよい。さらに、得られるケイ素系ハイブリッド材料の物性を向上させる目的で焼成を行なってもよい。

【0016】本発明のケイ素系ハイブリッド材料はアルコキシシラン類と有機系高分子とを主成分として製造されるのであるが、該基本成分の他に得られるケイ素系ハイブリッド材料の特性を調製する目的で各種添加剤・補強剤を用いることができる。該添加剤・補強剤は上記縮合反応がある程度進行した段階、揮発成分の除去段階などで必要に応じて添加することができる。

【0017】本発明で用いることのできる添加剤・補強剤を具体的に例示すれば、 $Al(OiPr)_3$ 、 $Ti(OiPr)_4$ 、 $Ti(OnBu)_4$ 、 $B(OEt)_3$ 、 $Zr(OiPr)_4$ 、 $Ti(OSiMe_3)_4$ 、 $(Me_3SiO)_2Ti(OiPr)_2$ 、 $B(OH)_3$ 、(ここで、*iPr*はイソプロピル基、*nBu*はノルマルブチル基、*Et*はエチル基、*Me*はメチル基を各々示す)、などの各種アルコキシドあるいは水酸化物類、ガラス繊維、アルミナ繊維、炭素繊維、ボロン繊維、シリコンカーバイド繊維、シリコンナイトライド繊維、チラノ繊維、などの無機繊維、アラミド繊維、ナイロン繊維、ビニロン繊維、ポリエステル繊維、ポリアリレート繊維、超高分子量ポリエチレン繊維、ポリ-

ーベンズアミド、ポリアミドヒドラジド等の有機繊維からなる、チョップ状、ヤーン状、織物状、マット状のものや、アスベスト、マイカ、タルク等ならびにこれらの混合物、炭酸カルシウム、アルミナ、シリカ、クレイ、酸化チタン、カーボンブラック等が挙げられる。

【0018】このようにして得られる本発明のケイ素系ハイブリッド材料は、耐熱性、耐燃焼性に優れ、軽量高靱性で高い機械的強度と成形加工性を有しているので各種の用途に用いることができる。具体的に例示すれば、人工衛生・スペースシャトル・スペースコロニー・航空機やロケットの機体・エンジン周辺部分などに用いる航空宇宙用構造材料、自動車の外板・シリンダーヘッド・ホイールキャップ、プロペラシャフト、エンジン周辺部材・内装用部材・自転車のタイヤフレーム・リニアモーターカー用材料、その他自動車・オートバイ・自転車・三輪車・鉄道・船舶などの各種輸送機器に用いられる構造用材料、トラクターなどの農業機器用材料、住宅・ビル・橋梁・歩道橋・はしご・超高層ビル、大深度地下構造物、海中構造物などに用いる構造用材料、ボート・ヨット・スキー・スノーモビル・グライダー機体・テニスラケット・ゴルフシャフト・釣竿・テント用支柱などのスポーツ用品、電子レンジ・冷蔵庫・洗濯機・パーソナルコンピューターなどの家電品、人工骨・人工歯・人工歯根などの医療用材料、化粧品用材料、シーリング材、接着剤、粘着剤、粘接着剤、塗料、改質剤、可塑剤、マスキング材、離型材、消泡材、繊維処理材、電気絶縁材料、半導体封止材料、セラミック繊維及び成形体用前駆体、RIM・LIM・射出・押出し・ブロー・圧縮などの成形材料、形状記憶材料、光ファイバー・レーザーディスク光メモリー膜・フォトクロミックガラス・光スイッチ・屈折率分布ガラス・熱線遮断ガラス・反射鏡・反射防止ガラス・光ディスク基板などの光関連用機能性ガラス、テレビ撮像管素子・固体電池・遅延線ガラス・ディスプレイなどの電磁気関連用機能性ガラス、耐熱材料・フォトマスク基板・付着・接着などの熱関連用機能性ガラス、高温分離精製・酵素固定・放射性廃棄物の固化などの化学関連用機能性ガラスなどを挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

【0019】

【実施例】以下実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明の内容はこれらに限定されるものではない。

実施例1

500-mL 3-ロフラスコにモーター付攪拌棒、25-mL均圧管付滴下ロート、3方コック付冷却管を取り付け、系内を窒素置換した。フラスコ内にテトラエトキシシラン200g、ポリエチレン(平均分子量3000)200g、水20mL、THF30mLを仕込み、0.5N HCl溶液20mLをTHF10mLに溶解した溶液を滴下ロートに仕込んだ。フラスコを70℃の

オイルバスにつけ、内容物をよく攪拌しながら滴下ロー
トより、触媒溶液を滴下した。約1時間かけて滴下を終
了した。さらに70℃で2時間反応させることにより粘
稠な溶液を得た。

【0020】得られた粘稠な反応溶液を、あらかじめテ
フロンシートを敷いた100×25×25mmの型枠に
該反応溶液を10mmの深さまで流し込んだ。これを室
温で1週間、50℃で3日間乾燥することにより厚さ約
5mmの無色透明ガラス状のケイ素系ハイブリッド材料
を得た。この材料は通常のガラスと同程度の強度を有し

かつ脆性破壊しなかった。

【0021】比較例1

有機系高分子を使用しなかった以外は実施例1と全く同
じようにしてガラス状の成形体を得た。この成形体はガ
ラスと同程度の強度を有していたが脆性破壊した。

【0022】

【発明の効果】本発明により、耐熱性、耐燃焼性、耐環
境性に優れ、軽量高靱性で高い機械的強度と良好な成形
加工性を有するケイ素系ハイブリッド材料を提供するこ
とができる。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ ~~FADED~~ TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.